

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-065798

(43)Date of publication of application : 15.04.1985

(51)Int.Cl.

C30B 29/38

C30B 25/02

// C30B 29/40

H01L 21/205

(21)Application number : 58-172486

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 19.09.1983

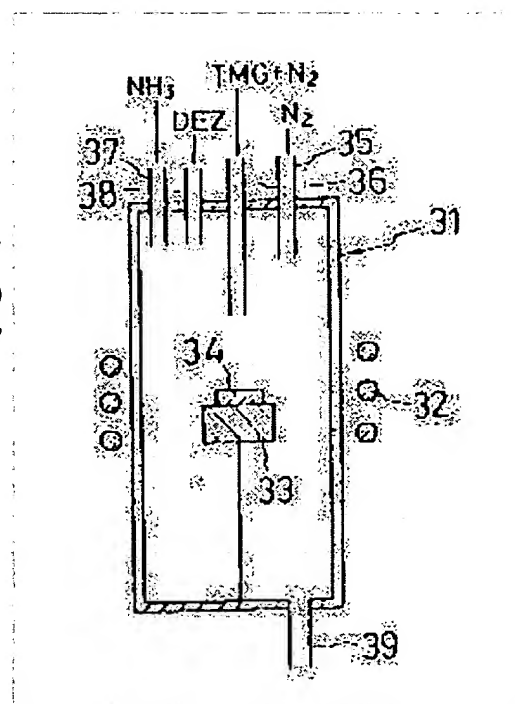
(72)Inventor : HASHIMOTO MASAFUMI  
AKASAKI ISAMU

## (54) GROWING OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a uniform and thin GaN single crystal layer having excellent blue-light emitting characteristics, etc., at a low cost, by using an organic gallium compound, ammonia and N<sub>2</sub> carrier gas, and carrying out the vapor-phase deposition of a GaN single crystal on a heated single crystal substrate.

CONSTITUTION: A single crystal sapphire substrate 34 is placed on the susceptor 33 in the cylindrical quartz reaction tube 31. N<sub>2</sub> gas is introduced as a carrier gas into the reaction tube through the inlet 35 attached to the top of the reaction tube 31, and at the same time, the single crystal substrate 34 is heated with the high-frequency coil 32. Thereafter, an organic gallium compound (e.g. trimethyl gallium) is introduced through the inlet 36 together with N<sub>2</sub> carrier gas, and at the same time, NH<sub>3</sub> is introduced through the inlet 37 to effect the growth of an n type GaN single crystal on the sapphire single crystal 34. Then, diethyl zinc is introduced together with N<sub>2</sub> carrier gas through the inlet 38 to effect the growth of the Zn-doped i-type GaN single crystal on the n type GaN single crystal layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平3-31678

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成3年(1991)5月8日

C 30 B 29/38

7158-4G

25/02

H 01 L 21/205

7739-5F

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム単結晶の成長方法

⑯特 願 昭58-172486

⑰公 開 昭60-65798

⑱出 願 昭58(1983)9月19日

⑲昭60(1985)4月15日

⑳発 明 者 橋 本 雅 文 愛知県名古屋市長久手町大字長湫字横道41番地の1 豊田中研  
鳴海社宅内㉑発 明 者 赤 崎 勇 愛知県名古屋市長久手町大字長湫字横道41番地の1 豊田中研  
鳴海社宅内㉒出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所

㉓代 理 人 弁理士 樽 優 美 外1名

審 査 官 酒 井 正 己

㉔参考文献 特開 昭50-134999(JP, A) 特開 昭50-56400(JP, A)

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的にN<sub>2</sub>ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGa<sub>2</sub>N単結晶を気相成長させることを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の成長方法。

2 得られるGa<sub>2</sub>N単結晶がn形Ga<sub>2</sub>N単結晶である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスに亜鉛供給源を添加して、亜鉛ドーピング形のGa<sub>2</sub>N単結晶を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスを用いてn形の第1Ga<sub>2</sub>N単結晶層を気相成長させ、次いで該有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>ガスに亜鉛供給源を添加して該第1Ga<sub>2</sub>N単結晶層上に亜鉛ドーピング形の第2Ga<sub>2</sub>N単結晶層を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 有機ガリウム化合物がトリ低級アルキルガリウムである特許請求の範囲第1ないし第4項のいずれか1項記載の方法。

6 亜鉛供給源がジ低級アルキル亜鉛である特許

請求の範囲第4又は第5項記載の方法。

7 単結晶基板がサファイヤ単結晶から成る特許請求の範囲第1ないし第6項のいずれか1項記載の方法。

8 トリメチルガリウム、アンモニアおよびN<sub>2</sub>キャリアガスを用いて900℃～1100℃に加熱したサファイヤ単結晶基板上にn形Ga<sub>2</sub>N単結晶の気相成長を行って膜厚10μm以下の第1Ga<sub>2</sub>N単結晶層を得、次にトリメチルガリウム、アンモニア、N<sub>2</sub>ガスおよびジエチル亜鉛を用いて上記温度範囲に維持した第1Ga<sub>2</sub>N単結晶層上に亜鉛ドーピングGa<sub>2</sub>N単結晶を気相成長させて膜厚0.3～2μmの第2Ga<sub>2</sub>N単結晶層を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## ㉖発明の詳細な説明

本発明は窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法に関するものである。

窒化ガリウムはバンドギャップが3.4eVと広く、青色発光素子用材料として期待されている化合物半導体であるが、従来の単結晶成長法では良い均質且つ大面積の結晶が得にくかった。従来の方法では、一般にGa<sub>2</sub>NをGa-HCl-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>系のハライド気相成長法によりサファイヤ基板上に

3

ヘテロエピタキシャル成長させている。具体的には、第1図に示すような成長装置によりGa<sub>2</sub>N単結晶を成長させている。即ち、電気炉11内に反応管12を設け、N<sub>2</sub>ガス中で約1000℃に加熱したガリウム(Ga)13上にHClを流してGaを塩化物の形で送り、導入管14から吹出したNH<sub>3</sub>と化合させて約360℃の基板15上にGa<sub>2</sub>N単結晶を成長させる。

特に発光素子に使用するためのGa<sub>2</sub>N結晶は、第2図に示すように、サファイヤ基板21上にn形Ga<sub>2</sub>N結晶22を成長させ、次にZn蒸気を用いてZnをドーブした高抵抗i形Ga<sub>2</sub>N結晶23を成長させている。このi形層23は1μm以下と薄くしないと動作電圧が上昇し問題となるため膜厚制御が重要となる。

しかし、上記ハライド成長法は以下のような問題点を有する。

- ① NH<sub>3</sub>の吹出口付近でしか良質のGa<sub>2</sub>N結晶が成長せず、成長領域が狭いため、結晶の均一性および量産性が悪い。
- ② Ga<sub>2</sub>N層を数μmと薄くすると、基板上に局所的な核成長しか起らず、アイランド状になる。従って10μm以下の均一な膜厚の結晶成長は難しい。膜厚が厚くなると、サファイヤ基板とGa<sub>2</sub>N熱膨張係数との差から、結晶にクラックが入り易くなり、素子化の歩留りが悪化する。
- ③ 上記②のアイランド成長の欠点を補うために成長速度を速くすると、i形Ga<sub>2</sub>N層の膜厚制御が困難となる。従って従来法で作製した結晶を使用して発光素子をつくると、動作電圧がi形層の厚みによりきまるため、動作電圧のばらつきが大きく、発光素子の歩留りが悪い。

以上の問題を解決する方法として、トリメチルガリウム(TM<sub>3</sub>G)とNH<sub>3</sub>とを用い、H<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとしてサファイヤ基板上にGa<sub>2</sub>N単結晶を成長させる有機金属気相成長法が提案された。

しかしながら、従来の上記有機金属気相成長法では、ハライド気相成長法と同様、Ga<sub>2</sub>N層が数μmと薄い場合、アイランド状成長が起きて均一な薄膜を作製できない。層厚を厚くすると結晶にクラックが入り易くなる。

従って、本発明の目的は、均一ないし薄い

4

Ga<sub>2</sub>N単結晶層が得られる結晶成長法を提供することにある。

本発明の別の目的は、青色発光特性の良いGa<sub>2</sub>N単結晶の量産可能且つ経済的な成長方法を提供することにある。

本発明者等は、Ga<sub>2</sub>N単結晶の有機金属気相成長法において、キャリアガスとして不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガスを用いた場合、均一な10μm以下の薄膜状のGa<sub>2</sub>N単結晶を作製し得ること、およびかかる方法で得られたi形Ga<sub>2</sub>N単結晶が著しい青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

従来のGa<sub>2</sub>N結晶の有機金属気相成長法においては、H<sub>2</sub>ガスのような還元性ガス雰囲気中でないと品質の良いGa<sub>2</sub>N単結晶を成長させ得ないと思われていた。従って、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で均一なGa<sub>2</sub>N単結晶が成長することは予想外である。

本発明による窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法は、有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的にN<sub>2</sub>ガスからなるキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGa<sub>2</sub>N単結晶を気相成長させることを特徴とする。

有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN<sub>2</sub>キャリアガスのみを用いる場合、n形Ga<sub>2</sub>N単結晶が得られる。一方これらの原料に更に亜鉛のようなp形不純物を供給する原料、例えば有機亜鉛化合物、を添加すると、i形Ga<sub>2</sub>N単結晶が得られる。

発光素子に使用するためのGa<sub>2</sub>N単結晶は、通常約10μm以下のn形Ga<sub>2</sub>N単結晶層上に、通常約0.3~2μmの亜鉛ドーブi形Ga<sub>2</sub>N単結晶層を形成させることにより得られる。

n形Ga<sub>2</sub>N単結晶およびi形Ga<sub>2</sub>N単結晶の成長工程における成長条件(例えば原料、単結晶基板等)は、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用いる以外は従来のH<sub>2</sub>キャリアガスを用いるGa<sub>2</sub>N単結晶の有機金属気相成長法における条件を用いることができるが、例えば次の通りである。

上記有機ガリウム化合物は、アンモニアと反応してGa<sub>2</sub>Nを生成するものであれば使用し得るが、通常トリメチルガリウム(TM<sub>3</sub>G)、トリエチルガリウム等の低級トリアルキルガリウムが使用され、これらの中で好ましいのはトリメチルガリウムである。該化合物はガスの形でN<sub>2</sub>キャリア

ガスにより反応系に送られる。

上記有機ガリウム化合物とアンモニアの供給割合は、該ガリウム化合物1モル当り $\text{NH}_3$ が通常 $0.1 \sim 1 \times 10^4 \ell$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.4 \times 10^4 \ell$ である。

キャリアガスは $\text{N}_2$ ガスのみから成るのが好ましいが、不純物量、例えば10(体積)%以下の量でアルゴンのような不活性ガスを含んでもよい。 $\text{N}_2$ ガスは通常、アンモニアの約10倍量(又は有機ガリウム化合物1モル当り約 $2 \times 10^4 \ell$ の量)10で系に導入する。

GaN単結晶層を形成させるための単結晶基板としては、サファイヤ、スピネルのようなアルミナを含む単結晶およびシリコンカーバイド単結晶等が使用し得るが、通常はサファイヤ単結晶が用いられる。該基板は通常 $250 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、特に有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムの場合には $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $940 \sim 1050^\circ\text{C}$ に加熱する。この加熱は高周波加熱器等により局所的に、即ち、該基板のみ加熱するのが好ましい。

このようにして形成されたn形GaN単結晶層上にZnドープi形GaN単結晶層を形成して発光素子を得る場合、n形GaN層は通常膜厚 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4 \sim 8\mu\text{m}$ として、上記有機ガリウム化合物およびアンモニアの原料のほか更に更に亜鉛供給源を反応系中に導入する。キャリアガスはn形GaN層形成時と同様、 $\text{N}_2$ ガスのみから成るのが好ましいが、不活性ガス(例えばアルゴンガス)を含んでもよい。

ドーピング材として使用される亜鉛供給源としては、有機亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛(DEZ)、ジメチル亜鉛のような低級ジアルキル亜鉛；および亜鉛蒸気等を使用し得るが、これらの中で好ましいのは低級ジアルキル亜鉛、特にジエチル亜鉛である。該化合物もまた通常ガスの形で反応系に送られる。該亜鉛供給源と前記有機ガリウム化合物との供給割合は、 $\text{Zn}:\text{Ga}$ (モル比)が $10^{-3}:1 \sim 1:1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-3}:1 \sim 5 \times 10^{-1}:1$ となるような割合である。

GaN結晶の成長速度は原料、特に有機ガリウム化合物および場合によっては亜鉛供給源の供給量を変えることにより制御できる。結晶膜厚を所望の厚さに正確に制御するためには、該結晶の成長速度は比較的遅い方が好ましく、通常約 $2 \sim$

$10\mu\text{m}/\text{時}$ 、特に約 $2 \sim 4\mu\text{m}/\text{時}$ の成長速度となるように原料供給量を調節する。

Znドープi形GaN単結晶は、発光素子として使用する場合、n形GaN単結晶層上に通常 $0.3 \sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ 、特に約 $1\mu\text{m}$ の膜厚となるまで気相成長させる。

このようにして得られたn形GaN層とi形GaN層から成る単結晶層は均質であり、青色発光特性が優れている。

次に、本発明の単結晶成長方法を、図面および実施例をもって更に詳しく説明する。

#### 実施例

第3図に示す円筒形状の石英反応管31(径 $60\phi$ ；長さ $400\text{mm}$ )内のグラフアイト製サセプタ33上に、洗浄したサファイヤ単結晶基板34(C面)( $20 \times 20 \times 0.2\text{mm}$ )を置く。キャリアガスとして $\text{N}_2$ ガスを反応管31の上端に設けられた導入口35より $1.7\ell/\text{分}$ の割合で導入する。基板34を、反応管31の外周にサセプタ33の位置に合わせて設けられた高周波コイル32により $940 \sim 1050^\circ\text{C}$ に加熱する。次にトリメチルガリウム(TMG)を導入口36より、 $20\text{cc}/\text{分}$ の流速の $\text{N}_2$ ガスを用いて $4 \times 10^{-3}$ モル/分の割合で反応管内に導入し、同時に $\text{NH}_3$ を導入口37より $150\text{cc}/\text{分}$ の割合で導入する。本条件にてドーパされないn形GaN単結晶が約 $3 \sim 4\mu\text{m}/\text{時}$ の割合でサファイヤ単結晶のC面上に層状に成長する。

n-GaNが膜厚約 $5\mu\text{m}$ になった時、導入口38より更にジエチル亜鉛(DEZ)を約 $1 \times 10^{-3}$ モル/分の割合で、 $150\text{cc}/\text{分}$ にて導入する。 $\text{N}_2$ ガスにより反応管内に導入して、Znドープi形GaN単結晶をn-GaN層上に約 $1\mu\text{m}$ の膜厚となるまで成長させる。次にTMGおよびDEZの導入を停止し、加熱を止める。基板34が $500 \sim 600^\circ\text{C}$ になった時、 $\text{NH}_3$ の導入を停止し、室温程度に冷却した後GaN結晶を成長させた基板34を反応管31から取り出す。

このようにして得られたGaN結晶層は均一性が良かった。該結晶層の発光特性を第4図に曲線Aで示す。このGaN結晶層は約 $430\text{nm}$ の波長にて青色発光Dが見られた。なお、亜鉛ドーパ量を変化させることにより、発光ピーク波長を $430 \sim 490\text{nm}$ の範囲でシフトさせることができる。

## 比較例

キャリアガスとして $N_2$ ガスの代りに $N_2$ ガスを使用する以外は上記実施例と同様の条件にてn-GaNおよびi-GaNの単結晶層から成るGaN結晶層をサファイヤ単結晶基板上に成長させた。その発光特性を第4図中に曲線Bで示す。

本発明の方法によると、従来のハライド気相成長法又は $N_2$ ガスをキャリアガスとする有機金属気相成長法と比して均一で品質が良くしかも数 $\mu m$ 程度の薄いn-GaN単結晶層を作製できる。かかる均一なn-GaN単結晶薄膜は、その上にp形不純物をドーピングしたi-GaN結晶膜を成長させて発光素子を得る基材として極めて有用である。特に、p形不純物として亜鉛を用いたn-GaN-i-GaNから成る単結晶層は、第4図からわかるように、青色発光特性が優れている。かかる改良がなされた原因は現在十分解明されていない。

更に、本発明の方法は有機金属気相成長法であるため、他のSi、GaAs等の半導体と同様、量産性が良い。また本発明によると、結晶成長速度を有機金属化合物の供給速度によつて制御できるため、ハライド気相成長法では実現できなかった均一で $10\mu m$ 以下の薄いn-GaNおよび $1\mu m$ 程度のi-

-GaNの膜を、膜厚精度良く作製できる。従つて、本発明方法によるGaN結晶発光素子は動作電圧が均一である。また本発明方法によれば、n-GaNおよびi-GaNから成るGaN結晶層の層全体を薄くすることができるので、従来のクラックによる発光素子の不良も阻止し得る。

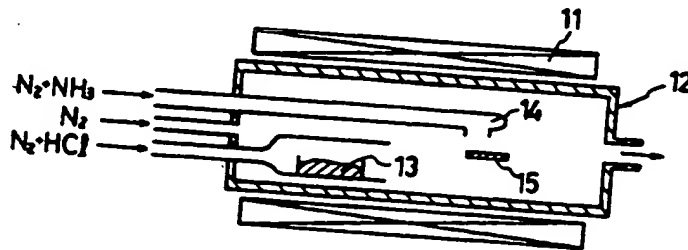
更にまた、本発明によると、発光素子が低コストで量産できる。

## 図面の簡単な説明

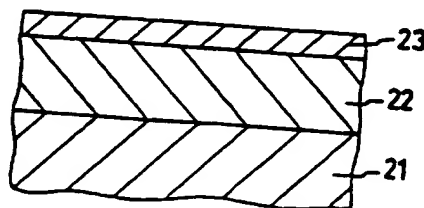
第1図は、従来のハライド気相成長法によるGaN結晶成長に使用する装置の縦断面模式図、第2図は、発光素子用GaN結晶の縦断面図、第3図は、本発明によるGaN結晶成長用装置の縦断面模式図、そして第4図は、実施例および比較例で得られたGaN結晶発光素子の発光特性を示すグラフである。

図中、12……反応炉、13……ガリウム、15……基板、21および34……サファイヤ単結晶基板、22……n形GaN単結晶、23……i形GaN単結晶、31……石英反応管、32……高周波コイル、35…… $N_2$ 導入口、36……(TMG+ $N_2$ )導入口、37…… $NH_3$ 導入口、38……DEZ導入口、39……排気口。

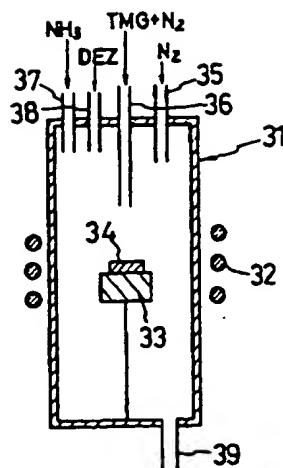
第1図



第2図



第3図



第4図

